

特許公報

昭52-14278

⑩Int.Cl²
C 08 G 59/68//
G 03 F 7/02識別記号 ⑪日本分類
26(5)K 21
116 A 415厅内整理番号 ⑫公告 昭和52年(1977)4月20日
6714-45
7265-27
発明の数 1

(全 11 頁)

1

2

⑩硬化可能組成物

⑪特 願 昭50-52111
 ⑫出 願 昭50(1975)5月1日
 公開 昭50-151997
 ⑬昭50(1975)12月6日
 優先権主張 ⑭1974年5月2日 ⑮アメリカ
 国 ⑯466374
 ⑰発明者 ジェームズ・ワインセント・クリ
 ベロ
 アメリカ合衆国ニューヨーク州エ
 ルノラ・カールトン・ロード・ア
 ール・デイ1
 ⑱出願人 ゼネラル・エレクトリック・カン
 パニイ
 アメリカ合衆国12305 ニュー
 ヨーク州スケネクタディ・リバー
 ロード1
 ⑲代理人弁理士 生沼徳二

⑩特許請求の範囲

1 (A) 高分子量状態に重合可能なエポキシ樹脂
 と、
 (B) 輻射エネルギーを受けてルイス酸触媒を放出
 することによつて(A)の硬化を行なわしめる第
 VIa族元素の輻射線感知性芳香族オニウム塩の
 有効量と、よりなる硬化可能組成物。

発明の詳細な説明

本発明は、輻射エネルギーを受けて硬化するエ
 ポキシ樹脂組成物に関する。

エポキシ樹脂は、一般に高性能材料を要求する
 種々の分野で使用されてきた。エポキシ樹脂の硬
 化は、活性なアミン含有化合物又はカルボン酸無
 水物を該樹脂と混入する2包系によつて一般的に
 達成される。これらの2包系は、該成分の完全な 35

混合を必要とし、その上硬化時間は数時間を要す
 るものである。

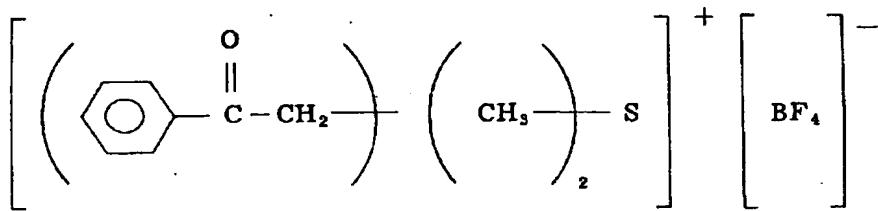
1包系としてエポキシ樹脂を硬化するために使
 用可能な他の触媒は、アミン錯体状のルイス酸触
 媒、たとえば三弗化硼素モノエチルアミンの使用
 に基づくものである。該ルイス酸は、加熱によつ
 て放出され、硬化は1~8時間以内におこり、そ
 して160℃及びそれ以上の温度を必要とする。
 結果として、これ等1包系エポキシ組成物は感熱
 性装置たとえば銳敏な電子部品を被覆するために
 使用することは不可能である。低沸点エポキシモ
 ノマーも又、硬化中の最終的な蒸発損失故に使用
 することはできない。

シユレジンガーによつて米国特許第
 15 3703296として開示された如く、ある種の
 感光性芳香族ジアゾニウム塩がエポキシ樹脂を硬
 化するために使用可能である。光分解を受けると、
 これらの芳香族ジアゾニウム塩は、その場で、ル
 イス酸触媒を放出することができる。このルイス
 触媒は、エポキシ樹脂の急速な重合を開始せし
 めることができる。しかしながらこれらの1包エ
 ポキシ樹脂混合物が、急速に硬化する組成物を提
 供することができるとしても、これらの混合物の
 貯蔵中の暗所における硬化を最少限とするため安
 定剤の使用は不可欠である。これらの手段を講じ
 たとしても、該混合物のゲル化は光のないときで
 さえ生じうるものである。

これに加うるに、紫外線硬化に際しては窒素が
 放出され、これによつて皮膜欠陥が生じるのであ
 る。ジアゾニウム塩は、一般に熱的に不安定で
 あり、止めどもなく分解する恐れがあるから、その
 使用は危険を伴なうものである。

本発明は、第VIa族元素の輻射線感知性芳香族
 オニウム塩、たとえば

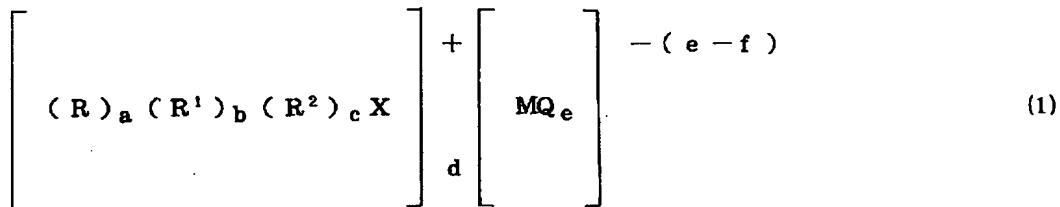
3



4

がエポキシ樹脂に組入れられて1包輻射線硬化組成物を提供することができ、この組成物は、貯蔵期間中の周囲の温度下での硬化を最少限とするため安定剤を必要とせず、かつ上述した芳香族ジアゾニウム塩組成物の全ての欠点を解消したもの※

※である事実を見出したことに基づくものである。
本発明の硬化可能組成物を作成するために使用可能な第VIa族元素の芳香族オニウム塩は、次式で現わされる化合物を含むものである。



式中 R は一価の有機芳香族基、 R^1 はアルキル、シクロアルキル及び置換アルキルから選ばれる一価の有機脂肪族基、 R^2 は脂肪族基及び芳香族基から選ばれる複素環又は縮合環構造を構成する多価有機基、 X はイオウ、セレン、テルル、から選ばれる第VIa族元素、 M は金属又は半金属、 Q はハロゲン基、 a は 0 ~ 3迄の整数、 b は 0 ~ 2迄の整数、 c は 0 又は 1 の整数、 a + b + c の合計は 3 即ち X の値数である。

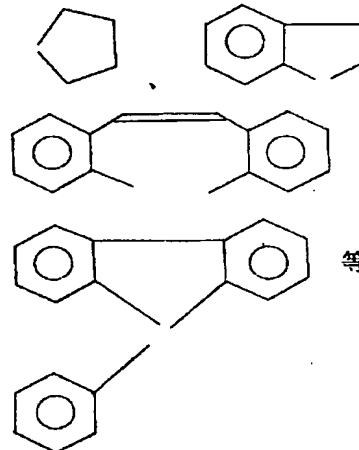
$$d = e - f$$

f = M の値数で 2 ~ 7迄の整数である。

e は f より大で 8迄の値の整数である。

30

R に含まれる基は、たとえば $C_{(6-13)}$ の芳香族炭化水素基、たとえばフェニル、トリル、ナフチル、アントリル、及び $C_{(1-8)}$ のアルコキシ、 $C_{(1-8)}$ アルキル、ニトロ、クロル、ヒドロキシ等の一価の基 1 ~ 4 個で置換した上記基、アリールアシル基、たとえばベンジル、フェニルアシル等；芳香族複素環基、たとえばピリジル、フルフリル等である。 R^1 基は $C_{(1-8)}$ のアルキル、たとえばメチル、エチル等、置換アルキルたとえば $-C_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{COCH}_3$ 等を包含する。 R^2 基は、次式のような化合物を包含する。

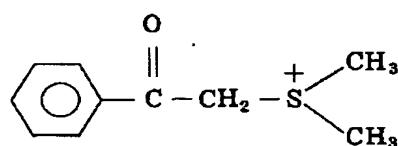


等式 1 の

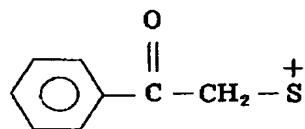
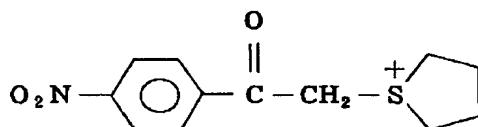
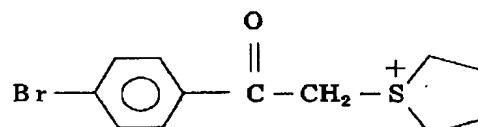
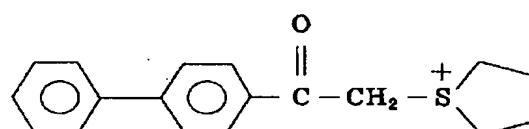
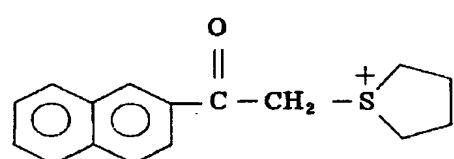
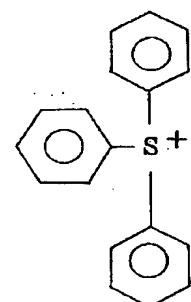
$MQ_e - (e-f)$ によつて含まれる錯アニオンは、たとえば BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 FeCl_4^- 、 SnCl_6^- 、 SbCl_6^- 、 BiCl_5^- 、 AlF_6^{-3} 、 GaCl_4^- 、 InF_4^- 、 TiF_6^- 、 ZrF_6^- 等である。式中 M は遷移金属たとえば Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ga、In、Ti、Zr、Sc、V、Cr、Mn、Cs、希土類元素たとえば Ce、Pr、Nd 等のランタニド系、 Th、Pa、U、Np 等のアクチニド系及び B、P、As 等の半金属である。

式 1 に含まれる第VIa族元素のオニウム塩は、たとえば

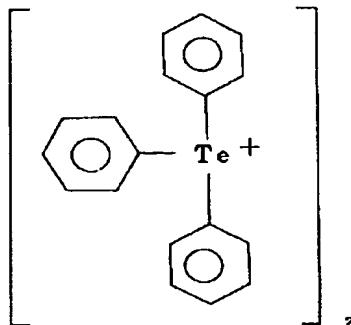
5



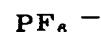
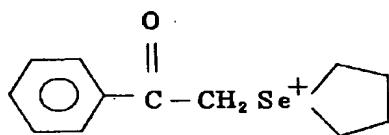
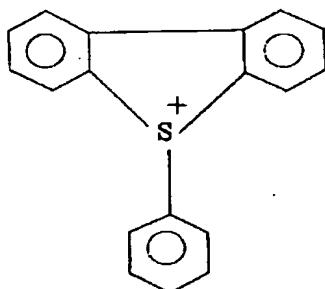
6

 BF_4^-  PF_6^-  AsF_6^-  SbF_6^-  FeCl_4^-  SnCl_6^-  SbCl_6^-

7



8



等である。

本発明によつて提供される硬化可能エポキシ組成物は、

(A) エポキシモノマー、エポキシブレポリマー、オキシラン含有有機ポリマー及びそれらの混合物から選ばれる高分子量状態に重合可能なエポキシ樹脂、及び

(B) 輻射エネルギーを受けてルイス酸触媒を放出することによつて(A)の硬化を行なわしめる輻射線感知性の第VIa族元素芳香族オニウム塩の有効量と、

よりなるものである。

式1の第VIa族元素のオニウム塩は公知であり、
シェイ・ダブリュ・ナブチクおよびダブリュ・イ
ー・マクウェン (J.W.Knapczyk and W.E.
McEwen) ジャーナル・オブ・アメリカン・ケ
ミカル・ソサイエティ (J. Am. Chem. Soc.)

91 145, (1969); エイ・エル・メイ
コツク及びジー・エイ・ベルヒトルド (A.L.
Maycock and G.A. Berchtold) : ジャーナル・オブ・オーカニック・ケミストリイ (J.
Org. Chem.) 35 168, 2532 (1970);
エツチ・エム・ピット (H.M. Pitt) 米国特許
30 第2807648号: イー・ゲルタスおよびピー・
デ・ラドゼツキイ (E. Goethals and P. De
Radetzky) ブルチン・ドウラ・ソシエテ・ヒ
ミック・ドウ・ベルジック (Bul. Soc. Chim.
Bleg.) 73 546 (1964); エツチ・
エム・レイセスターおよびエフ・ダブリュ・ベル
グストロム (H.M. Leicester and F.W.
Bergstrom) ジャーナル・オブ・アメリカン・
ケミカル・ソサイエティ (J. Am. Chem. Soc.)
51 3587 (1929) 等に示された方法に
よつて得ることができる。

Maycock and G.A. Berchtold) : ジャーナル・オブ・オーカニック・ケミストリイ (J.
Org. Chem.) 35 168, 2532 (1970);
エツチ・エム・ピット (H.M. Pitt) 米国特許
30 第2807648号: イー・ゲルタスおよびピー・
デ・ラドゼツキイ (E. Goethals and P. De
Radetzky) ブルチン・ドウラ・ソシエテ・ヒ
ミック・ドウ・ベルジック (Bul. Soc. Chim.
Bleg.) 73 546 (1964); エツチ・
エム・レイセスターおよびエフ・ダブリュ・ベル
グストロム (H.M. Leicester and F.W.
Bergstrom) ジャーナル・オブ・アメリカン・
ケミカル・ソサイエティ (J. Am. Chem. Soc.)
51 3587 (1929) 等に示された方法に
よつて得ることができる。

本発明の硬化可能組成物の記述に使用される用語「エポキシ樹脂」は、1又は複数のエポキシ官能基を有するモノマー、ダイマー、オリゴマー、又はポリマーのエポキシ材料を包含する。たとえ

13 バビスフェノール-A (4・4'-イソブロピリデンジフェノール) とエピクロルヒドリンの反応又は低分子量フェノール-ホルムアルデヒド樹脂 (ノボラック樹脂) とエピクロルヒドリンの反応によつて得られる樹脂が、単独で又は反応性希釈剤としてのエポキシ含有化合物と組合せて使用可能である。フェニルグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキセンジオキシド、リモネンジオキシド、1・2-シクロヘキセンオキシド、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、10 スチレンオキシド、アリルグリシジルエーテル等の希釈剤は、粘度調節剤として添加することができる。

更にこれらの化合物の範囲は、末端又は垂下エポキシ基を有するポリマー材料迄拡大することができる。これらの化合物の例としては、コモノマー成分の一つとしてグリシジルアクリレート又はメタクリレートを含有するビニルコポリマーがあげられる。上記触媒を使用して硬化できるエポキシ含有ポリマーの他の例は、エポキシシロキサン樹脂、エポキシポリウレタン、及びエポキシ-ポリエステルである。これらポリマーは、その鎖の両端にエポキシ官能基を通常有している。エポキシシロキサン樹脂及びその製造方法は、より詳細にイー・ピー・ブルーデマン及びジー・フアンガー (E. P. Plueddemann and G. Fanger) ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (J. Am. Chem. Soc.)

81 6325 (1959) に示されている。この文献に記載されている如く、エポキシ樹脂は、多數の標準的方法たとえば米国特許第

2935488号、同第3235620号、同第3369055号、同第3379653号、同第3398211号、同第3403199号、同第3563850号、同第3567797号、同第3677995号等に示される如く、アミン、カルボン酸、チオール、フェノール、アルコール、等との反応によつて変性されうる。本発明で使用可能なエポキシ樹脂の他の例は、ザ・エンサイクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー第6巻、209~271頁ニューヨーク・インターナショナル・サイエンス・パブリッシャーズ、1967年発行 (the Encyclopedia of Polymer Science and Technology Vol.

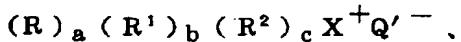
6、1967、Interscience Publishers、New York、P209-271) に示されてゐる。

本発明の硬化可能組成物は、エポキシ樹脂 (これは以後エポキシモノマー、エポキシプレポリマー、エポキシポリマー又はそれらの混合物を意味するものとする。) を第VIA族元素のオニウム塩、すなわち「オニウム塩」の有効量と混合することによつて得られる。25℃で1センチポイスから100000センチポイスの粘度を有するワニス又は自由流動粉末状となる生成硬化可能組成物は、従来の方法によつて種々の基材に塗布されて1秒以内から10分以上の間で非粘着状態にまで硬化される。

オニウム塩とエポキシ樹脂の相溶性に依存して第VIA族元素のオニウム塩は、その混合前に有機溶媒たとえばニトロメタン、アセトニトリル等とともにその中に溶解又は分散せしめられる。

エポキシ樹脂が固体の場合には、オニウム塩の混入はオニウム塩が混合されるように樹脂を乾燥粉碎し、又は溶融混合させることによつて達成される。

オニウム塩は、また、所望によつてはエポキシ樹脂の存在する場にてその場で生成せしめられることを見出した。たとえば、オニウム塩



(式中R、R¹、R²、X、a、b及びcはすでに30 定義したとおりであり、Q'⁻はアニオンたとえばC1⁻、Br⁻、I⁻、F⁻、HSO₄⁻、NO₃⁻等である。) は次式のルイス酸塩と別箇にまたは同時に、エポキシ樹脂中に導入される。



(式中M'は金属カチオン、たとえばNa⁺、K⁺、Ca⁺⁺、Mg⁺⁺、Fe⁺⁺、Ni⁺⁺、CO⁺⁺、Zn⁺⁺等、及び有機カチオンたとえばアンモニウム、ビリジニウム等であり、[MQ]は、前記式1中に定義されている。)

エポキシ樹脂に対するオニウム塩の比率は、オニウム塩が、活性化されないならば実質的に不活性であるために広範に変動しうることがわかつて

11

いる。硬化可能組成物の重量に対して、オニウム塩0.1から1.5重量%の比率が採用されるならば、効果的な結果が得られる。

硬化可能組成物は、エポキシ樹脂100部に対して、充填剤100部迄の割合で、不活性な成分たとえば無機充填剤、染料、顔料、展延剤、粘度調節剤、加工助剤、紫外線遮蔽剤等を含有しうる。硬化可能組成物は、金属、ゴム、プラスチック、成形部品又はフィルム、紙、木材、ガラス布、コンクリート、陶磁器等の材料に応用しうる。

本発明の硬化可能組成物が使用されうる応用例は、保護用、装飾用及び絶縁用被膜、植込用コンパウンド、印刷インク、密封剤、接着剤、フォトレジスト、電線絶縁材、布地被覆剤、ラミネート、含浸テープ、印刷版等である。

本発明の硬化可能組成物は、ルイス酸触媒の放出を行なうため、オニウム塩を活性化することによって硬化せしめられる。該オニウム塩は、150°C～250°Cの温度で該組成物を加熱することによって、活性化せしめられる。好ましくは、該組成物に輻射エネルギー、たとえば電子ビーム又は紫外線を照射することによって硬化せしめられる。電子ビーム硬化は、100～1000KVの加速器電圧で行なうことが出来る。該組成物の硬化は、1849Å～4000Åの波長及び、少なくとも5000～80000マイクロワット/cmの強度を有する紫外線照射によって、好ましくは達成される。上記のような輻射線を発生させるために使用されるランプ装置としては、紫外線ランプたとえば1～50個の放電灯、たとえばキセノン、金属ハロゲン化物、金属アーク灯たとえば数mm～約10気圧の動作圧力を有する低、中、高圧水銀蒸気放電灯等を使用することができる。

該ランプ装置は、約1849Å～4000Å好ましくは2400Å～4000Åの波長を有する光を透過せしめる外被を有してもよい。該外被は、石英たとえばスペクトロシル(spectrocil)、又はパイレックス(pyrex)等で形成することができる。紫外線照射を行なうため使用される典型的なランプは、たとえば中圧水銀アーク灯、たとえばGEH3T7アーク灯及びハノビア(Hanovia)450Wアーク灯である。硬化は種々のランプを組合せて行なうことが出来、それらのランプの全

12

部又は一部は、不活性雰囲気下で作動可能とされる。紫外線灯を使用する場合には、1～20秒以内に有機樹脂を硬化させるため、及びその硬化を連続的たとえば100～600フィート/分の速度でエポキシ被覆した鋼条を引上げつつ硬化せしめるため、該基材に対して少なくとも0.01ワット/平方インチの照射を行なう。該鋼条は変圧器用ラミネート等として使用するため、所定の巾に切断される。反応性組成物を硬化するため、熱及び光を組合せてもよい。熱及び光を組合せることによって、全体の硬化時間が短縮される。

当業者が本発明をよりよく実施することができるよう、以下に実施例を記載するが、本発明がこれら実施例に限定されるものではない。これら15実施例に於て、全ての部は重量で示されている。

実施例 1

アセトニトリルに溶解した0.2部のテトラフルオロ硼酸トリフエニルスルホニウムと5部の4ビニルシクロヘキセンジオキシドの混合物を作成して、硬化可能組成物を調製した。2ミルのフィルムをガラス板上に延伸し、6インチの距離をおいたGEH3T7ランプから紫外線を照射した。該樹脂は30秒で硬いフィルムに硬化した。このフィルムは双極性中性溶媒に不溶であり、爪で傷つけることができなかつた。

25°Cで約6センチボイズの粘度を有する上記硬化可能組成物の1部は、透明容器中で4ヶ月間、通常の日照状態に放置した。その粘度は実質的に変化しなかつた。

該硬化可能組成物の一部を鋼条に塗布した。この処理された鋼の表面に2インチの距離をおいたH3T7ランプからの紫外線を15秒間照射した。透明な非粘着状態で、かつ泡その他の傷のないフィルムが形成された。

この処理した鋼条を、ASTM standardの1970年本17部(11月)の322頁に示されたIFTテストASTM D971-50「水対油の界面張力」に従つて、その加水分解安定性を測定するため、10°C炭化水素油中に120°Cで48時間浸漬した。該油の試験開始時の値は39.0ダイン/cmであった。試験終了時は、該油は38の界面張力を示した。試験に合格するためには少なくとも30の値が必要である。

実施例 2

エポキシ当量 173 のエポキシノボラツク樹脂と、4-ビニルシクロヘキセンジオキシドの 80:20 の混合物に 3 重量% のヘキサフルオロアンチモン酸トリフエニルスルホニウムを加えて感知性を付与した。この溶液をガラス布に含浸させたため使用した。6 インチ × 6 インチ平方の 2 枚のこのガラス布を重ね合わせて、6 インチの間隔をおいた GEH3T7 ランプを使用し、該布の両側に 1 分づつ照射して硬化せしめ、ラミネートを形成した。この硬質ラミネートは一体的に接合されており、回路板として使用可能であつた。

実施例 3

塩化トリフエニルセレノニウムをエツチ・エム・レイセスター (H. M. Leicester) 及びエフ・ダブリュ・ベルグストロム (F. W. Bergstrom) ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (J. Am. Chem. Soc.) 51, 3587 (1929) の方法に従つて、セレン化ジフェニルを出発物質として調製した。相当するフルオロ硼酸、ヘキサフルオロ硫酸、及びヘキサフルオロアンチモン酸の塩を、トリフエニルセレノニウムクロライドの水溶液に、ヘキサフルオロ硫酸ソーダ、テトラフルオロ硼酸ソーダ又はヘキサフルオロアンチモン酸カリを加えることによつて調製した。生成物は白色結晶固体であり、真空中で乾燥した。

4-ビニルシクロヘキセンジオキシド中の上記各塩の 3% 溶液を GEH3T7 ランプから 6 インチの距離をおいて硬化し、2 ミルのフィルムを形成した。以下に示すような硬化時間を示した。

塩	硬化時間
$(C_6H_5)_3Se + BF_4^-$	10 秒
$(C_6H_5)_3Se + AsF_6^-$	5 秒
$(C_6H_5)_3Se + SbF_6^-$	3 秒

実施例 4

ビスフェノール A ジグリシジルエーテルと 4-ビニルシクロヘキセンジオキシドの 70:30 混合物に 3 部のヘキサフルオロ硫酸フェナシルテトラメチレンスルホニウムを加えた。この触媒をほどこされたエポキシド混合物は、1 インチ巾のガラス繊維テープを含浸するために使用された。

5 インチ × 2 インチ直径を有する円筒に一層巻きつけた後、該含浸テープは、該巻付円筒を GEH3T7 ランプ下に回転させつつ硬化せしめられた。紫外線の全照射時間は、5 分であつた。照射終了時には、該テープは、硬質円筒状に完全に硬化した。該巻付円筒は、変圧器コイルを作るため、ワイヤー巻きつけ用スプールとして使用出来た。

実施例 5

14.5 g (0.25 モル) グリシジルアリルエーテル、1.0 mg t-ブチルカテコール、及びオクチルアルコール中の塩化白金酸 3 滴とからなる混合物を調製した。この反応混合物は、水浴中で 50 °C に加熱され、次いで 0.89 重量% の Si-H 基を有するポリジメチルシロキサン樹脂の 13 g を、滴下漏斗を使用して一滴づつ添加した。たゞちに発熱反応が起り、温度は 65 °C 迄上昇した。反応は、この温度でスムースに進行し、透明な液状樹脂が生成した。

少量のアセトニトリル中に溶解した 3 重量部のフルオロ硼酸トリフエニルスルホニウムを、上記シリコーンエポキシ樹脂の 97 部に加えた。

この感知性を付与された樹脂の 2 ミルフィルムを、ガラス板上に延伸し、ついで 6 インチの距離をおいた GEH3T7 ランプからの紫外線に曝した。該フィルムは、15 秒～20 秒で非粘着状態となつた。少量のシリカを該樹脂に加えて、チキソトロピーを有する混合物を作り、該樹脂を前述した如く硬化した。強靭なゴム状塗膜が得られた。これらの紫外線硬化したエポキシシロキサンは、30 密封材及び充隙材として使用される。

実施例 6

3 部のフルオロ硼酸 S-フェニルジベンゾチオフェニウムを 97 部の 4-ビニルシクロヘキセンジオキシドに加えた。この混合物を、ガラス板に 2 ミルフィルムとして塗布し、ついで 6 インチの距離をおいた GEH3T7 ランプからの光線を照射した。該フィルムを硬く、かつ耐ひつかき性を有する状態まで完全に硬化するには、1 分間の露出を要した。

実施例 7

4-ビニルシクロヘキセンジオキシドと、エポキシ当量 206 を有するエポキシノボラツクとの 40:60 混合物中のヘキサフルオロ硫酸フェナシルテトラメチレンスルホニウムの 3% 溶液を、

15

鋼板上に3ミルの厚さにナイフで塗布した。該フィルム上に遮蔽材を設け、該試料の全体を1分間照射した。該遮蔽材をとり除き、イソプロパノールでフィルムを洗浄した。該フィルムの未照射部分は、洗い流され該遮蔽材の鮮明な陰像が得られた。

実施例 8

トリフェニルスルホニウムクロライドの50%水溶液6部及び NaAsF_6 2.1部を、ビスフェノール-A-ジグリシルエーテルと4-ビニルシクロヘキセンジオキシドの80:20混合物9.7部に加えた。この反応混合物を1時間半攪拌し、ついで静置した。該樹脂の1部をとり、3mlの開口にセットしたドローナイフを使ってガラス板上に塗布した。6インチの距離をおいたH3T7ランプによる照射後、15秒以内に非粘着フィルムが生成した。該フィルムは硬く、透明であつた。

電気抵抗体を、該感知化樹脂中に浸漬し、ついで、紫外線灯の下で30秒間該電気抵抗体を回転させることによって硬化し、該樹脂中に設置した。

実施例 9

フルオロ硼酸ジフェニルヨードニウム、及びチオキサンテンの等モル混合物を、200℃で3時間加熱した。メチレンクロリド-ジエチルエーテルから再結晶後、168~169℃の融点を有する生成物を80%の収率で得た。この調製方法による生成物は、フルオロ硼酸S-フェニルチオキサンテンであつた。リモネンジオキシド中の上記オニウム化合物の3%溶液を、ポリスチレン板にナイフで塗布し、3インチの距離をおいた450

Wハノビア(Hanovia)中圧水銀アークからの紫外線照射に曝して硬い、透明な、かつ耐ひつかき性を有する1ミルの塗膜を得た。

実施例 10

臭化フェナシルテトラメチレンスルホニウム2.6部を、 NaAsF_6 2.2部を有する4-ビニルシクロヘキセンジオキシド9.5部の混合物に添加した。該溶液を黒い容器に入れ、ポールミルで8時間攪拌した。塩を濾過によって除去後、該溶液を3インチ×6インチの鋼板に塗布し、実施例1と同様に硬化した。15秒照射後、硬い塗膜が得られた。この塗膜は、アセトンで摩擦しても除去することが出来なかつた。

実施例 11

16

ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム2部を、ジシクロペンタジエンジオキシド、及びアクリル酸グリシルの40:60の混合物に溶解した。実施例1の手順をふんで紫外線に15秒照射後、硬質の架橋した1ミル塗膜を得た。

実施例 12

ヘキサフルオロ硫酸トリフェニルスルホニウム4部を、4-ビニルシクロヘキセンジオキシドと(3·4-エポキシシクロヘキシル)メチル-3·4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートの等部の混合物100部に加えた。得られた感知化樹脂の一部を引き下げプレートを使用して、ポリカーボネート板に塗布し、0.5ミルのフィルムを形成した。該フィルムを、実施例1に記載したと同様に10秒間硬化した。透明で硬く耐損傷性及び耐溶剤性を有する塗膜が得られた。

実施例 13

ビスフェノール-A-ジグリシルエーテル50部と、(3·4-エポキシシクロヘキシル)メチル-3·4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート50部の混合物を、均一になる迄攪拌した。ついで、ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム3部を、該溶液に添加した。ついで、該感知化剤を、溶解するまで混合した。

該溶液の一部を、0.2ミルの塗布棒を使用して、鋼板に塗布した。ついで該鋼板を、6インチの距離をおいたG E H 3 T 7ランプに、5秒間曝した。該鋼板上に硬い硬化した粘着性フィルムが生成した。

実施例 14

4-ビニルシクロヘキセンジオキシド50部と、エポキシ当量172~178を有するノボラツク-エポキシ樹脂40部と、n-オクチルグリシルエーテル10部とからなるエポキシ樹脂混合物を、完全に混合した。この100重量部をとり、ヘキサフルオロ硫酸トリフェニルスルホニウムを加えた。この混合物を、オニウム塩が溶解するまで攪拌した。上記混合物を、3インチ×6インチの鋼板に塗布し、3インチの距離をおいた450W中圧水銀アーク灯に曝した。2秒で、光沢ある乾燥した塗膜が得られた。この塗膜は、沸騰水の4時間処理に耐えた。又、アセトンで摩擦しても除去されなかつた。

17

実施例 15

エポキシ当量210～240を有する固体状多官能性芳香族グリシジルエーテル10部を、リモネンジオキシド40部に加えた。この混合物に、ヘキサフルオロ硫酸エナシルテトラメチレンス5部を加えて、均一溶液を作るため、50℃で30分攪拌した。この混合物を0.5ミル塗布棒を使用してガラスに塗布し、200W/平方インチの強度を有するG E H 3 T 7水銀アーク灯から3インチの距離をおいて、5秒間照射した。¹⁰ 硬く硬化したフィルムが生成した。

実施例 16

4-ビニルシクロヘキセンジオキシド2部中のヘキサフルオロアンチモン酸トリフエニルスルホニウム0.2部を、エポキシ化ブタジエン樹脂10部に加えた。該成分を完全に混合後、その混合物を3インチの厚さのガラス板に、1ミルの厚さに塗布した。もう一枚のガラス板を、最初のガラス板の上に載置し、その全体を3インチの距離をおいた200W/平方インチの強度を有するG E H 3 T 7中圧水銀アーク灯によつて照射した。全照射時間は30秒であつた。2枚のガラス板は、永久的に接着された。このガラスラミネートの特製に基づいて、自動車用耐粉碎性風防ガラスを製造するのに同様な方法が採用可能である。

実施例 17

塩化アルミニウム89部を、10℃に保持された二硫化炭素50.5.1.2部と2.6-キシレノール12.2部との溶液に攪拌しながら少しづつ加えた。この緑色を帯びた生成溶液に、塩化チオニル7.9.5部を一滴づつ加えて温度を10～15℃に維持した。黒色の沈殿及び溶液が生成した。これを2時間更に攪拌し、ついで濃塩酸約50部を含む氷1000部に注いだ。この混合物を蒸気浴上に置いてCS₂を除去し、かつ該錯体を分解した。³⁵ 黄褐色の固体を得た。これを濾過水洗乾燥した。

温無水エタノール約117部と、上記粗生成物21.5部の溶液にKAsF₆ 11.4部、及び水10部を加えた。この反応混合物を攪拌し、生成物の沈殿を行なわせるため更に水を加えた。該生成物を濾過水洗乾燥した。245～251℃の融点を有する物質を得た。調製法及び

C₂₄H₂₇AsF₆の元素分析、計算値C: 49.3%、H: 4.62%、S: 5.48%、実測値C:

18

49.4%、H: 4.59%、S: 5.55%によれば、この生成物はヘキサフルオロ硫酸トリス-3、5-ジメチル-4-ヒドロキシーフエニルスルホニウムであることがわかつた。

上記オニウム塩の3%溶液を4-ビニルシクロヘキセンジオキシドによりつくつた。実施例3に記載した方法に従つて、ガラス上の2ミルフィルムを照射することによつて、この溶液の硬化を行なつた。5秒照射後、耐損傷性硬質塗膜を得た。

実施例 18

ヘキサフルオロアンチモン酸トリフエニルスルホニウム3部を、粉末にすりつぶした。この粉末を、ライヒホールドエポタフ(Reichhold Epotuf登録商標)37-834粉末塗料樹脂9.7部と、30分間一緒に転倒混合することによつて充分に混合した。ついで該粉末を、G E M A モデル171スプレー缶を使用して3インチ×6インチ鋼板上に静電的にスプレーし、ほぼ2ミルの塗膜を形成した。統いて、該試料を150℃に短時間加熱して該粉末を溶融し、ついで熱いうち3インチの距離をおいたG E H 3 T 7中圧水銀アーク灯に曝した。硬化した試料を15秒照射後に得た。硬化したフィルムは粘着性及び耐傷性を有していた。

実施例 19

ヘキサフルオロ硫酸トリフエナシルをエポキシ当量172～178を有するノボラツクーエポキシ樹脂6.7重量%と、4-ビニルシクロヘキセンジオキシド3.3%と、界面活性剤0.5%との混合物に加えた。生成混合物は、約1重量%のオニウム塩を含んでいた。3インチ×6インチの鋼板に0.1ミルフィルムを塗布し、4インチの距離をおいたG E H 3 T 7中圧水銀アーク灯によつて20秒間硬化した。幾つかの板を、ついで、室温で塩化メチレン中に5時間浸漬した。他の板をアセトン中に4時間浸漬した。全ての場合に、該塗膜が溶剤で侵蝕された微候はなかつた。ついで該試料を160℃で1時間熱処理した。沸騰50%KOH溶液中で30分、及び沸騰蒸留水中で4時間別々に試験を行なつた。塗膜の劣化は再び観察されなかつた。

実施例 20

0～10%オニウム塩の濃度を有する4-ビニルシクロヘキセンジオキシドとヘキサフルオロ硫酸

19

20

酸トリフェニルスルホニウムの混合物を25～*週間(336時間)にわたって測定した。以下の55℃で熱的に熟成した。この混合物の粘度を2**結果を得た。

25℃

濃度(%)	開始時 粘度(CPS)	336時間 経過後粘度(CPS)
0	6.06	6.06
1	6.26	6.34
3	6.90	6.90
5	7.65	7.59
10	9.80	9.71

55℃

濃度(%)	開始時 粘度(CPS)	336時間 経過後粘度(CPS)
0	6.06	6.06
1	6.42	6.37
3	6.91	6.93
5	7.65	7.67
10	9.75	9.71

実験誤差の範囲内で、上記結果は該感知化剤が25℃～55℃の温度範囲で試験された期間にわたり、粘度が実質的に変化しないことを示している。

上記実施例は、本発明の範囲に包含される非常に多くの硬化可能組成物及びその用途のほんの数例に限定されているが、本発明がより広範囲な硬化可能組成物及びその用途を包含するものであることはいいうまでもない。本発明硬化可能組成物は、ポリマーの主鎖の一部として、又は分岐位置において第VIa族元素のオニウム塩機能を有するオニウムポリマーの使用をも包含するものであることは、当業者であれば容易に想到しうるものであろう。

以下に本発明の実施態様を列挙する。

1. オニウム塩をスルホニウム塩とした前記特許請求の範囲に記載の硬化可能組成物。
2. オニウム塩をセレン塩とした前記特許請求の範囲に記載の硬化可能組成物。

3. オニウム塩をテルル塩とした前記特許請求の範囲に記載の硬化可能組成物。

4. スルホニウム塩をジアルキルフェナシルスルホニウム塩とした上記第1項記載の硬化可能組成物。

5. スルホニウムテトラフルオロ硼酸塩を有する前記特許請求の範囲に記載の硬化可能組成物。

6. 第VIa族元素のオニウム塩が、その場において生成される前記特許請求の範囲に記載の硬化可能組成物。

7. オニウム塩の混合物がルイス酸源として使用される前記特許請求の範囲に記載の硬化可能組成物。

8. 室温で流動体状の前記特許請求の範囲に記載の硬化可能組成物。

9. 自由流動粉末状の前記特許請求の範囲に記載の硬化可能組成物。

10. 4・4'-イソプロピリデンジフェノールとエビクロロヒドリンとの反応生成物を有する前記

21

特許請求の範囲に記載の硬化可能組成物。

11. 硬化を行なうため紫外線を使用する後記第 20 項に記載の方法。
12. 硬化を行なうため電子ビームを使用する後記第 20 項に記載の方法。
13. 混合物をその硬化前に材料に塗布するようにした後記第 20 項に記載の方法。
14. 硬化したエポキシ樹脂をひき続き熱処理するようにした後記第 20 項に記載の方法。
15. 混合物を有機溶剤を使用して材料に塗布する 10 ようにした上記第 13 項に記載した方法。
16. 光線像を作成するため遮蔽材を使用するよう にした上記 13 項に記載した方法。

22

17. 前記特許請求の範囲に記載の組成物を有する材料よりなる製品。
18. 上記第 17 項に記載した合成物。
19. 特許請求の範囲に記載した組成物を、用いた 5 印刷インク。
20. (1) エポキシ樹脂と、輻射エネルギーを受けテルイス酸触媒を放出することによつて該エポキシ樹脂の硬化を行なわしめる第Ⅵa族元素の輻射線感知性芳香族オニウム塩の有効量との混合物をつくること、
(2) 該有機物質の硬化を行なうため該混合物に輻射エネルギーを照射すること、
よりなるエポキシ樹脂のカチオン重合方法。